

Данилов Д.А., аспирант; Александров Д.Е., студент; Медведев Е.О., студент
Васин Б. Д., проф., д-р хим. наук; Волкович В.А., доц., канд. хим. наук

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В последнее время растворы хлоридных и оксихлоридных соединений вольфрама в галогенидных системах нашли практическое применение при электролитическом получении порошков вольфрама и покрытий из него. Несмотря на успешное решение проблем электровосстановления вольфрама из этих электролитов, остаётся много нерешённых вопросов, связанных с составом, строением и относительной устойчивостью комплексов вольфрама в расплавах и существованием низших валентных форм вольфрама.

Понимание природы вольфрамсодержащих ионных расплавов осложняется отсутствием структурных исследований по наиболее практически важным расплавам. Одним из наиболее перспективных методов исследования ионно-координационного состояния вольфрама в солевых системах является электронная спектроскопия. В литературе не имеется надёжных данных по спектрам поглощения ионов вольфрама в хлоридных расплавах. В настоящей работе нами были исследованы комплексные соединения вольфрама в эвтектической смеси NaCl-CsCl при температуре 550°C .

С этой целью использовали автоматизированную высокотемпературную спектроскопическую установку, собранную на базе волоконно-оптического спектрофотометра Ocean Optics SD2000 и специально созданной высокотемпературной оптической печи с помещаемой внутрь кварцевой ячейкой. Вольфрам задавали в расплав анодным растворением металлической пластинки в гальваностатическом режиме. Растворение проводили при анодных плотностях тока $0,01$ и $0,1 \text{ А/см}^2$. Катодом служила молибденовая проволока, погружённая в расплавленный хлорид свинца, находящийся в кварцевом капилляре и отделённый от основного объёма электролита диафрагмой. Разложение спектров на индивидуальные компоненты было проведено с использованием программы PeakFit 4.01.

Спектральные кривые, полученные в процессе растворения вольфрама при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$, представлены на рис.1(А). Разложение одного из спектров представлено на рис.2. Понижение плотности анодного тока до $0,01 \text{ А/см}^2$ не привело к качественным изменениям спектральных кривых. Химический анализ образцов замороженных электролитов показал, что в процессе анодного растворения в расплав переходят ионы преимущественно четырёхвалентного вольфрама.

Выявленные спектральные полосы (около 460 и 735 нм) были отнесены к электронным переходам в комплексном ионе WCl_6^{2-} , конфигурация d^2 . Положения полос и рассчитанные с помощью диаграмм Танабе-Сугано основные спектроскопические параметры (параметр расщепления кристаллическим полем Dq и параметр Рака B) приведены в таблице. Отсутствие в литературе данных о ве-

личине параметра B_0 свободного иона W^{4+} не позволило рассчитать величину β и оценить степень ковалентности связи в ионе WCl_6^{2-} .

Основные спектроскопические параметры комплексного иона WCl_6^{2-} в расплаве NaCl-CsCl при 5500°C

Энергия, $см^{-1}$	Переход	B , $см^{-1}$	Dq , $см^{-1}$
13600	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	620	1480
21700	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$		

На рис.1(Б) приведены спектры, измеренные в процессе выдержки образовавшегося расплава в кварцевой ячейке в контакте с вольфрамом. Изменения в спектрах (появление дополнительных полос около 600 и 700 нм) указывают на образование нового комплексного соединения вольфрама. Для точной идентификации природы этого комплексного иона необходимо проведение дополнительных исследований. Наиболее вероятно, что этот комплекс относится к образующемуся в результате воздействия кислорода (либо оксид-ионов) оксихлоридному соединению вольфрама, или к хлоридным ионам вольфрама более низкой степени окисления, образовавшимся в результате восстановления WCl_6^{2-} металлом.

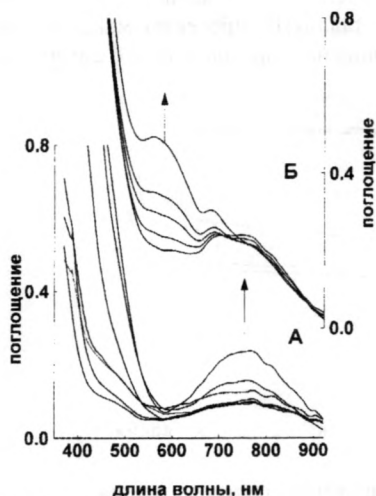


Рис. 1. Изменение спектра расплава NaCl-CsCl в процессе растворения вольфрама (А) и выдержки в контакте с металлом (Б)

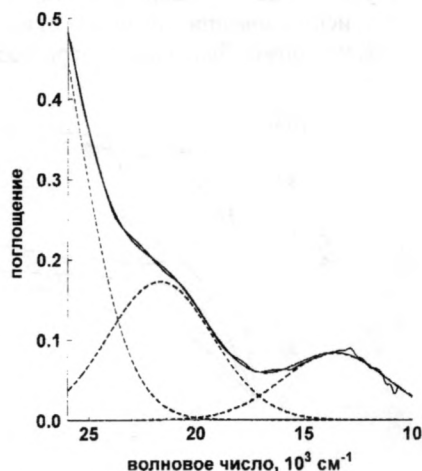


Рис. 2. Разложение спектра расплава, содержащего ионы WCl_6^{2-} , на индивидуальные компоненты